Ueber

das Prehnitol.

Habilitations-Schrift

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Albert Töhl, Dr. phil.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0153

Die Hauptquelle für die Gewinnung der methylirten Benzole bildet der Steinkohlentheer, in welchem neben dem Benzol das Toluol, die drei Xylole und die drei Trimethylbenzole vorkommen.

Von diesen Kohlenwasserstoffen ist das Hemellithol erst spät entdeckt und am wenigsten bekannt. Es ist zuerst von Jacobsen[1]) aus der α-Isodurylsäure durch Abspaltung der Carboxylgruppe erhalten, und später auch als Spaltungsproduct der Prehnitylsäure[2]) von ihm beobachtet worden. Da nach diesen Reactionen nur sehr geringe Mengen des Kohlenwasserstoffs dargestellt werden konnten, wurde eine einigermassen ausführliche Untersuchung desselben erst ermöglicht, als Jacobsen die Abscheidung von Hemellithol aus dem Steinkohlentheer gelang.[3]) Vor etwa einem Jahre ist dieser Kohlenwasserstoff auch nach der Fittig'schen Synthese aus β-Brommetaxylol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{Br} . \overset{3}{C}H_3$, von Jacobsen und Deike[4]) dargestellt worden.

Nach der von Jacobsen[5]) früher aufgestellten Hypothese über die Bildung der Benzole des Theeröls durch Condensation von Acetylen und Allylen war das Vorkommen des Hemellithols in demselben nicht zu vermuthen. Die Auffindung dieses Kohlenwasserstoffs änderte obige

---

[1]) Ber. XV, 1857.
[2]) Ber. XIX, 1213.
[3]) Ber. XIX, 2511 u. 2517.
[4]) Ber. XX, 903.
[5]) Ber. X, 853.

Theorie insoweit, als man auch die Betheiligung höherer Acetylene an dem Condensationsvorgang annehmen musste. Es ist dann auch das Vorkommen der höher methylirten Benzole im Steinkohlentheer nicht ausgeschlossen. Versuche dieser Art sind auch schon verschiedene angestellt. Ende 1885 berichtet K. E. Schulze[1]) über die Auffindung des Durols im Steinkohlentheer. Dieser Behauptung gegenüber steht eine Arbeit von Jacobsen[2]) (August 1886), nach welcher Tetramethylbenzole im Theeröl nicht vorkommen. Schulze[3]) will jedoch einer späteren Mittheilung nach aus der zwischen 170° und 210° siedenden Fraction des neutralen Theeröls 15—20 % Tetramethylbenzole isolirt haben, und soll nach ihm dieses Gemenge aus Durol und Isodurol bestehen.

Während nun das Durol, Isodurol, Penta- und Hexamethylbenzol sich leicht aus den niedrigeren Homologen nach der Friedel-Crafts'schen oder Fittig'schen Synthese aufbauen lassen und schon lange bekannt sind, ist das benachbarte Tetramethylbenzol, das „Prehnitol" erst vor zwei Jahren von Jacobsen bei dem Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol entdeckt worden.

Im October 1885 erwähnt derselbe in einer Mittheilung[4]) über die Durolsulfonsäure, dass die Behandlung des Durols mit Schwefelsäure sich nicht zur Gewinnung jener Sulfonsäure eigne, sondern zu anderen, eigenartigen Umsetzungen führe. In einer im Mai 1886 veröffentlichten Abhandlung[5]) lehrt genannter Chemiker das Prehnitol als ein Product dieser Reaction kennen, welches ausser Hexamethylbenzol und Pseudocumol bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol entsteht, und zu Anfang des nächsten Jahres zeigt er, dass das Pentamethylbenzol

[1]) Ber. XVIII, 3032.
[2]) Ber. XIX, 2511.
[3]) Ber. XX, 409.
[4]) Ber. XVIII, 2842.
[5]) Ber. XIX, 1209.

durch concentrirte Schwefelsäure in Prehnitol und Hexamethylbenzol gespalten wird.[1]) Endlich wurde neuerdings von Jacobsen die von Kelbe und Pathe vergeblich versuchte Synthese des Prehnitols aus dem benachbarten Brompseudocumol wie aus dem benachbarten Dibrommetaxylol ausgeführt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Jacobsen habe ich das Prehnitol in grösserer Menge dargestellt und eingehender untersucht.

Als Product der Friedel-Crafts'schen Synthese ist dieser Kohlenwasserstoff im hiesigen Laboratorium bisher nicht beobachtet worden, ebenfalls nicht als Bestandtheil des Steinkohlentheeröls.[2]) Einer neueren Mittheilung nach wollen Claus[3]) und Foecking allerdings das Prehnitol bei der Einwirkung von Methyljodid und Aluminiumchlorid auf Mesitylen oder Pseudocumol erhalten haben, jedoch ist aus ihren über die Isolirung des Kohlenwasserstoffs gemachten Angaben ersichtlich, dass die genannten Chemiker kein Prehnitol unter Händen hatten. Ihr Verfahren zur Trennung des Prehnitols vom Durol und Isodurol beruht auf „fractionirtem Ausfrieren und Ausschmelzen". Das Prehnitol schmilzt bei —5° und wird in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee überhaupt nicht fest, wenn es nicht ganz rein ist. Durch einen directen Versuch habe ich mich davon überzeugt, dass auch eine ganz geringe Spur von Durol oder Isodurol das Erstarren des Prehnitols verhindert.

Kelbe[4]) und Pathe haben den Versuch gemacht, aus dem benachbarten Brompseudocumol durch Behandlung mit Methyljodid und Natrium das Prehnitol zu gewinnen, ohne indess zum Ziel zu gelangen. Sie beschreiben ein „reines Tetramethylbenzol vom Siedepunkt 170—190°"!

---

[1]) Ber. XX, 900.
[2]) Ber. XIX, 1216.
[3]) Ber. XX, 3097.
[4]) Ber. XIX, 1551.

Für die Gewinnung des Prehnitols war ich also auf den Weg angewiesen, der zu seiner Entdeckung geführt hatte, d. h. auf den Abbau des Durols oder Pentamethylbenzols durch Schwefelsäure. Ich benutzte zunächst dasjenige Kohlenwasserstoffgemenge, welches bei der Darstellung des Durols und Pentamethylbenzols nach Friedel-Crafts als flüssiges Nebenproduct erhalten wird und beim Abkühlen diese Körper nicht mehr abscheidet, ein Gemenge von Isodurol und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen, welches noch erhebliche Mengen von Durol und Pentamethylbenzol enthält. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure musste u. A. die Sulfonsäure des Prehnitols entstehen und sich in Form des schwer löslichen Bariumsalzes oder des Sulfamids leicht rein gewinnen lassen.

Etwa 500 gr. des erwähnten Kohlenwasserstoff-Gemenges, von 190° bis 240° siedend, wurden mit conc. Schwefelsäure acht Tage lang unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der Kohlenwasserstoff löste sich bald unter schwacher Erwärmung, Ausscheidung von Hexamethylbenzol und Entwickelung von schwefliger Säure zu einer rothen, schliesslich dunkelbraun werdenden Flüssigkeit auf. Durch Zusatz von Eis wurde eine heftige Entwickelung von schwefliger Säure hervorgerufen und keine krystallinische Sulfonsäure, sondern eine schwarze harzartige Masse ausgeschieden. Letztere wurde auf dem Wasserbade mit Wasser ausgezogen, die filtrirte wässerige Flüssigkeit mit Bariumcarbonat gesättigt und das Bariumsalz fractionirt krystallisirt. Es liess sich leicht erkennen, dass der schwerst lösliche Antheil prehnitolsulfonsaures Barium war: das daraus dargestellte Sulfamid schmolz bei 186°, der aus dem Natriumsalz abgesprengte Kohlenwasserstoff siedete bei 202°—206° und gab mit überschüssigem Brom behandelt, ein gut krystallisirendes bei 209° schmelzendes Bromderivat. Vgl. die Angaben von Jacobsen, Ber. XIX, 1209.

Es wurde auf diese Weise jedoch nur eine sehr

geringe Ausbeute an Prehnitol erhalten, und das eben beschriebene Verfahren ist wegen der vielen Nebenproducte, die aus dem rohen Kohlenwasserstoff-Gemenge durch Einwirkung der Schwefelsäure entstehen, ein so umständliches, dass ich es später vorzog, mir eine zur Untersuchung nöthige grössere Menge des Prehnitols aus nahezu reinem Pentamethylbenzol darzustellen.

Letzteres gewann ich auf folgende Weise: Auf paraffinfreies Theer-Cumol liess ich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in gewöhnlicher Weise bei 110°—120° Methylchlorid einwirken, bis ein erheblicher Antheil der Kohlenwasserstoffe erst oberhalb 220° siedete. Aus der das Pentamethylbenzol enthaltenden Fraction wurde letzteres in der Kälte abgesogen und aus Alkohol krystallisirt. Das so erhaltene Product enthielt nur geringe Mengen von Hexamethylbenzol.

400 gr. dieses Pentamethylbenzols wurden mit der 5fachen Menge conc. Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich gleich roth und nach etwa 2stündigem Stehen begann Entwickelung von schwefliger Säure. Der schliesslich entstandene braune Brei wurde mit Eis versetzt, die Schwefelsäure abgesogen und das Gemenge von Sulfonsäure und Hexamethylbenzol auf Thonplatten gestrichen. Die Sulfonsäure wurde dann durch Behandlung mit heissem Wasser von dem Kohlenwasserstoff getrennt und in das Bariumsalz übergeführt. Dieses wurde in das Natriumsalz verwandelt, welches, gut krystallisirt, zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs mit Salzsäure auf 170°—180° erhitzt wurde.

Auf diese Weise erhielt ich über 100 gr. völlig reines Prehnitol. Der Kohlenwasserstoff, sowie das Sulfamid, das Dinitro- und das Dibromderivat stimmten in ihren Eigenschaften vollständig mit den Angaben von Jacobsen überein.

Das „benachbarte Tetramethylbenzol“ oder

Prehnitol, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3$

ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet bei 204°.[1]) In Kältemischung wird es fest und schmilzt bei —5° (nach Jacobsen bei —4°). Löst man in dem heissen Kohlenwasserstoff Pikrinsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten die

Pikrinsäureverbindung des Prehnitols

in grossen, goldgelben flachen Nadeln heraus. Die Verbindung ist ziemlich beständig, lässt sich aus heissem Alkohol krystallisiren und schmilzt bei 92°—95°. Durch kurzes Erhitzen mit Wasser wird sie nicht zersetzt. Beim Liegen an der Luft tritt allmählich Dissociation ein, die Krystalle verwittern. Durch wässeriges Ammoniak wird Prehnitol abgeschieden. Die Verbindung lässt sich sehr wohl zur Reinigung des Kohlenwasserstoffs benutzen.

Das **Monobromprehnitol** $C_{10}H_{13}.Br$

wurde erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung zu dem ebenfalls in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff. Durch Zusatz von Wasser fiel ein schweres Oel aus, welches in der Kälte erstarrte. Durch Destillation und Krystallisation aus Petroleumäther liess sich der Körper leicht rein erhalten. Er besitzt ein vorzügliches Krystallisationsvermögen. Schmelzpunkt 30°, Siedepunkt 265°.

Das **Dibromprehnitol** $C_{10}H_{12}.Br_2$

entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf den Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von etwas Jod. Sehr leicht lässt es sich auch erhalten durch Zusatz von in Salzsäure gelöstem Brom zu der wässerigen Lösung des prehnitolsulfonsauren Natriums oder der freien Sulfonsäure. Es ist auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich, leicht

[1]) Quecksilberfaden wie bei allen folgenden Siedepunktsangaben ganz im Dampf.

in Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Xylol. Es krystallisirt ausgezeichnet in sehr langen, farblosen Nadeln, die bei 210° schmelzen.

Das **Dinitroprehnitol** $C_{10}H_{12}.(NO_2)_2$ wird erhalten durch Eintragen von Prehnitol in kalt gehaltene Salpeterschwefelsäure. Es krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in glasglänzenden, schwach gelblichen Prismen, die bei 178° schmelzen.

Es lag nahe, zu versuchen, ob dieser Körper als ein Orthodinitroproduct beim Kochen mit Natronlauge ein Nitrophenol, das Nitroprehnitenol lieferte, jedoch blieben diese Versuche ohne Erfolg. Durch Kochen mit gewöhnlicher Natronlauge wird er nur wenig angegriffen, alkoholische Kalilauge sowie Erhitzen mit wässeriger Lauge im zugeschmolzenen Rohr bewirken tiefer gehende Zersetzungen.

Die **Prehnitolsulfonsäure** $C_{10}H_{13}.SO_3H$ entsteht durch Behandlung des Prehnitols mit schwach erwärmter Schwefelsäure; die Lösung erstarrt beim Abkühlen. Die Sulfonsäure ist in Wasser leicht löslich, sehr schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Das **Bariumsalz** $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2\,Ba$ ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich.

Das **Natriumsalz** $C_{10}H_{13}.SO_3\,Na + H_2O$ krystallisirt in kleinen glänzenden Blättern. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge. Aus einer verdünnten wässerigen Lösung scheidet es sich durch Zusatz von Natronlauge aus.

Das **Prehnitolsulfochlorid** $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$, erhalten durch Zusammenreiben des trockenen sulfonsauren Natriums mit Phosphorpentachlorid und Waschen des Reactionsproductes mit Wasser, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleum-

äther, Eisessig etc. Es krystallisirt ausgezeichnet in stark glänzenden Prismen. Schmelzpunkt 87°. Das reine Sulfochlorid wird auch durch tagelange Einwirkung stärkster wässeriger Ammoniakflüssigkeit nicht in das Amid übergeführt, ziemlich leicht aber durch alkoholisches Ammoniak.

Das **Prehnitolsulfamid** $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$, dargestellt durch Zusammenreiben des sulfonsauren Natriums mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und Eintragen der Reactionsmasse in starke Ammoniakflüssigkeit, ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in kleinen prismatischen Krystallen ab. Es schmilzt bei 187°.

Für die weitere Untersuchung des Prehnitols war mir besonders daran gelegen, das Mononitroprehnitol und daraus das entsprechende Amidoderivat zu gewinnen. Es wurden deshalb folgende Versuche angestellt:

1. Der Kohlenwasserstoff wurde in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach der plötzlich eingetretenen heftigen Reaction wurde die Flüssigkeit mit Eis versetzt, das Ausgeschiedene abfiltrirt und mit Wasserdämpfen destillirt. Neben etwas unverändertem Prehnitol gingen geringe Mengen eines Körpers über, der im Kühlrohr erstarrte und sich als das Mononitroproduct erwies. Die Hauptmenge blieb im Kolben zurück und lieferte nach dem Umkrystallisiren das bei 178° schmelzende Dinitroderivat.

2. Ein Versuch der Nitrirung mit einem Gemisch von gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure gab im Wesentlichen dasselbe Resultat, nur wurde etwas mehr unverändertes Prehnitol wiedererhalten.

3. Prehnitol wurde in gewöhnliche concentrirte Salpetersäure eingetragen. Es trat Braunfärbung, aber keine Lösung des Kohlenwasserstoffes ein. Nach längerem Stehen wurde die obere Schicht dicklich und bildete

schliesslich eine halbfeste Masse, die nach dem Waschen mit Wasser bei der Destillation im Wasserdampfstrom unter Zurücklassung einer geringen Menge schmieriger Producte überging und neben etwas unverändertem Prehnitol das Mononitroderivat lieferte.

Nach diesem Versuch schien mir folgendes Verfahren als das geeignetste für die Gewinnung des Nitroprehnitols:

Man lässt den Kohlenwasserstoff in möglichst dünner Schicht auf viel Salpetersäure unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur verweilen und destillirt die nach 3 bis 4 Tagen entstandene zähflüssige Masse nach dem Waschen mit Wasser im Dampfstrom. Das so erhaltene Product wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das **Mononitroprehnitol** $C_{10}H_{13}.NO_2$

ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Petroleumäther und Eisessig und krystallisirt in flachen, sternförmig gruppirten, schwach gelblichen Nadeln. Es schmilzt bei 61° und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 295°. Mit Wasserdämpfen geht es ziemlich schwer über.

Das **Amidoprehnitol** $C_{10}H_{13}.NH_2$
(Prehnidin)

wurde aus dem Nitroproduct durch Reduction mit Eisen und Essigsäure dargestellt. Reines Mononitroprehnitol wurde in Eisessig gelöst, die warme Lösung mit etwas Wasser versetzt und Eisenpulver eingetragen. Nach genügender Einwirkung auf dem Wasserbade wurde mit Natronlauge übersättigt und das Amidoderivat durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden. Das Prehnidin geht sehr leicht mit Wasserdämpfen als ein schon im Kühlrohr fest werdendes Oel über. Es ist in Alkohol, Aether, Petroleumäther etc. leicht löslich und krystallisirt ausgezeichnet in grossen, glänzenden, farblosen Blättern. Schmelzpunkt 70°. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkali flockig abgeschieden.

Das **salzsaure Prehnidin**

$C_{10}H_{13}.NH_2.HCl$

ist leicht löslich in Wasser, schwer in concentrirter Salzsäure. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in sehr langen, büschelförmig vereinigten, farblosen Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser.

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,4065 gr. lieferten 0,3115 gr. AgCl oder 0,077 gr. Cl = 18,94 % Cl.

II. 0,860 gr. lieferten 0,665 gr. AgCl oder 0,165 gr. Cl = 19,15 % Cl.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
Cl	18,94	19,15	19,14 %.

Das **schwefelsaure Prehnidin**

$(C_{10}H_{13}.NH_2)_2\,SO_4H_2$

ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich beim langsamen Erkalten in grossen blätterigen Krystallen aus. Es ist wasserfrei.

Eine Schwefelsäure-Bestimmung ergab Folgendes:

0,427 gr. lieferten 0,2517 gr. $BaSO_4$ oder 0,0857 gr. SO_3

	Gefunden:	Berechnet:
SO_3	20,07	20,2 %.

Das **salpetersaure Prehnidin**

ist ziemlich leicht löslich in Wasser und krystallisirt ausgezeichnet in grossen, sechseckigen Tafeln.

Das **Acetprehnid**

$C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$

erhält man entweder durch anhaltendes Kochen des Prehnidins mit Eisessig oder durch Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung des Prehnidins in wenig Eisessig. Es ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln, die bei 172° schmelzen.

Das **Nitroacetprehnid**

$C_{10}H_{12}.NO_2.NH.C_2H_3O$

wurde durch Nitriren des Acetprehnids mit gew. conc. Salpetersäure gewonnen. Gepulvertes Acetprehnid wurde in Salpetersäure eingetragen und ungefähr 1 Stunde damit stehen gelassen. Eine vollständige Lösung erfolgte nicht. Das nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirte Nitroacetprehnid krystallisirte aus verdünntem Weingeist in haarfeinen verästelten Nadeln, die bei 225° schmolzen.

Derselbe Körper kann dargestellt werden durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das unten beschriebene Nitroprehnidin. Unter starker Salzsäure-Entwickelung verschwindet sofort die schön rothe Farbe des letzterm und durch Zusatz von Wasser wird das Nitroacetylderivat in schwach gelblichen Flocken erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zarte farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 225° liefern. In Eisessig ist das Nitroacetprehnid sehr leicht löslich.

Das **Nitroprehnidin**

$C_{10}H_{12}.NO_2.NH_2$

entsteht durch Reduction des Dinitroprehnitols mit alkoholischem Schwefelammonium. In die Lösung des Dinitroproductes in starkem Alkohol wurde unter Abkühlung Ammoniak und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen der Flüssigkeit wurde das Einleiten wiederholt und schliesslich die ganze, schön roth gefärbte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein rother Rückstand, der zum grössten Theil in starker Salzsäure löslich war und nur geringe Mengen von unverändertem Dinitroprehnitol enthielt. Aus der salzsauren Lösung wurde das Nitroprehnidin durch Natronlauge in rothen Flocken ausgefällt und zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst. Es krystallisirte in schön roth gefärbten, glänzenden Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 131°

schmolzen. In starker Salzsäure ist das Nitroprehnidin sehr leicht löslich, wird aber durch viel Wasser fast vollständig wieder abgeschieden. In Aether, Petroleumäther, Benzol etc. löst es sich leicht.

Der Constitution gemäss mussten die beiden zuletzt erwähnten Körper charakteristische Reductionsproducte liefern: aus dem Nitroacetprehnid musste ein Condensationsproduct[1]) entstehen und aus dem Nitroprehnidin oder direct aus dem Dinitroprehnitol ein Orthodiamin gebildet werden.

Es wurde daher das bei 225° schmelzende Nitroacetprehnit auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure behandelt, nach vollendeter Reaction aus der stark verdünnten Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefüllt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Das **salzsaure Aethenylprehnitylenamidin**

$$C_{10}H_{12} < \begin{matrix} NH.C.CH_3 \\ N \end{matrix} . HCl + 2\,H_2O$$

krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in starker Salzsäure. Durch Alkalien wird die freie Base flockig abgeschieden. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,318 gr. verloren beim Trocknen bei 105—110°.

0,045 gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
H_2O	14,2%.	13,85%.

0,273 gr. des entwässerten Salzes lieferten 0,1734 gr. AgCl oder 0,0429 gr. Cl.

	Gefunden:	Berechnet: (für wasserfreies Salz)
Cl	15,7	15,85 %

[1]) Ann. 209, 339.

Zur Gewinnung des Prehnitylendiamins wurde das Dinitroprehnitol auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure behandelt und nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff die salzsaure Lösung eingedampft. Das salzsaure Salz des Diamins schied sich aus der stark sauren Lösung in grossen Blättern ab, die in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt wurden. Es wird

das **Prehnitylendiamin**

$C_{10}H_{12}.NH_2.NH_2$

so als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist, sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer dagegen in Aether und Petroleumäther löst. Zur weiteren Reinigung wurde die Base zunächst in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sie sich aus der wässerigen Lösung in grossen, glänzenden, gelben Blättern aus, die aus Alkohol umkrystallisirt, sehr lange, farblose Nadeln lieferten. Letztere bilden nach dem Trocknen eine seidenglänzende, weiche Masse. Schmelzpunkt 140°. Beim Aufbewahren färbt sich der Körper allmählich röthlich.

Dass in dieser Base ein Orthodiamin vorlag, musste sich u. A. in dem Verhalten gegen salpetrige Säure zeigen. Während die Metadiamine mit salpetriger Säure äusserst intensive, beständige Färbungen geben, ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Orthodiamine im Allgemeinen nicht mit dem Auftreten von Farbenerscheinungen verbunden. Eine geringe Menge der Base wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt. Es trat sofort eine Rothfärbung ein, die allmählich von selbst verschwand und schnell durch Erwärmen beseitigt werden konnte.

Das vorliegende Orthodiamin zeigt also gegen salpetrige Säure ein etwas abweichendes Verhalten. Vgl.

jedoch die ähnliche Eigenschaft des Orthopseudocumylendiamins; Edler, Ber. XVIII, 630.

Das **salzsaure Prehnitylendiamin**
$C_{10}H_{12}(NH_2)_2(HCl)_2 + H_2O$
krystallisirt in grossen, glänzenden Blättern. Es ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in concentrirter Salzsäure. Aus der wässerigen Lösung wird es durch conc. Salzsäure blätterig krystallinisch gefällt. Es enthält ein Molekül Krystallwasser.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,4015 gr. lieferten 0,4546 gr. AgCl oder
0,11246 gr. Cl.
0,327 gr. verloren beim Trocknen bei 105—110°
0,022 gr. H_2O

	Gefunden:	Berechnet:
Cl	28,01	27,84 %
H_2O	6,73	7,05 %.

Die verdünnte, wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt, ähnlich durch chromsaures Kalium.

Eine Reaction, die besonders geeignet ist, die Orthodiamine von den Meta- und Paradiaminen zu unterscheiden, ist von Ladenburg[1]) angegeben und beruht auf dem verschiedenen Verhalten der salzsauren Salze gegen Aldehyde. Nur die Orthodiamine geben bei der Einwirkung von Aldehyden bei 100° beständige basische Verbindungen, die mit 1 Molekül Salzsäure sich zu beständigen Salzen vereinigen. Erhitzt man daher das trockene neutrale salzsaure Salz eines Orthodiamins mit einem Aldehyd, so wird das Salz einer einsäurigen Base gebildet, also 1 Molekül Salzsäure ausgetrieben.

Ein derartiger Versuch, mit dem salzsauren Prehnitylendiamin angestellt, ergab das erwartete Resultat.

---

[1]) Ber. XI, 590, 600, 1650.

Beim Erwärmen des vollkommen trockenen Salzes mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade trat sofort Salzsäure-Entwickelung ein.

Das **Prehnitenol**

$C_{10}H_{13}.OH$

wurde aus dem prehnitolsulfonsauren Natron durch Schmelzen mit Kali erhalten. Die wässerige Auflösung der Schmelze schied beim Ansäuern das Phenol in Nadeln aus. Die abfiltrirte weiche Masse wurde auf Thonplatten gestrichen, mit wenig Lösung von kohlensaurem Ammon geschüttelt und nach dem Trocknen destillirt. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Petroleumäther. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es ausgezeichnet in sehr langen, seideglänzenden, farblosen Nadeln; aus Alkohol scheidet es sich ölig ab. Es schmilzt bei 86—87° und siedet bei 266°. Geschmolzen erstarrt es langstrahlig krystallinisch. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Bei der Kalischmelze entsteht eine mit Eisenchlorid sich nicht bläuende Oxysäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Prehnitenol sehr leicht auf, wird aber durch Wasserzusatz unverändert abgeschieden. In gew. conc. Salpetersäure löst es sich unter heftiger Reaction auf, jedoch konnte kein Nitrophenol isolirt werden.

Ebenso blieben Versuche, das Nitroprehnitenol aus dem Dinitroproduct durch Natronlauge zu bekommen, ohne Erfolg. Durch Kochen mit gew. Natronlauge wird das Dinitroprehnitol wenig angegriffen; durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, ebenso durch Erhitzen mit gew. Natronlauge unter Druck treten tiefer gehende Zersetzungen ein.

Zur Darstellung des

Bromprehnitenols

$C_{10}H_{12}.OH.Br$

wurde folgendes Verfahren angewandt. Zu einer Auflösung von Prehnitenol in Eisessig wurde Brom, ebenfalls

in Eisessig gelöst, in geringem Ueberschuss hinzugesetzt, nach dem Verjagen des überschüssigen Broms auf dem Wasserbade das Bromprehnitenol mit Wasser gefällt und aus einer heissen Lösung in Eisessig durch passenden Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht. Es scheidet sich so in zarten langen Nadeln aus, die nach dem Trocknen eine weisse, wollig verfilzte Masse bilden. In Aether und Alkohol ist es leicht löslich. Schmelzpunkt 151°.

Eine Brom-Bestimmung ergab folgendes:

0,296 gr. lieferten 0,2422 gr. AgBr oder 0,103 gr. Br.

Gefunden:	Berechnet:
Br 34,87	34,95 %.

Das **Acetylprehnitenol**

$C_{10}H_{13}.O.C_2H_3O$

entsteht durch Zusatz von Acetylchlorid zu einer Lösung des Phenols in wenig Eisessig. Es ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Petroleumäther und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in grossen, wohlausgebildeten Prismen, die bei 56—57° schmelzen. Durch Erwärmen mit Natronlauge wird es leicht gespalten.

Zur Gewinnung der von Gottschalk[1]) durch Oxydation des Pentamethylbenzols mit Salpetersäure erhaltenen

Tetramethylbenzolcarbonsäure

$C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{C}OOH$

wurde prehnitolsulfonsaures Natron mit ameisensaurem Natron geschmolzen. Die so erhaltene Säure stimmte in ihren Eigenschaften mit den Angaben von Gottschalk überein. Sie krystallisirte aus heissem Alkohol in Nadeln und schmolz constant bei 165°.

[1]) Ber. XX, 3286.

Oxydation des Prehnitols.

Von besonderem Interesse schien es mir, das Prehnitol zu der vierbasischen Säure zu oxydiren.

Baeyer[1]) hat die drei möglichen Benzoltetracarbonsäuren aus der Mellithsäure gewonnen und sie als Mellophansäure, Pyromellithsäure und Prehnitsäure bezeichnet. Von diesen Säuren sind später die beiden ersten von Jacobsen[2]) durch Oxydation des Durols und Isodurols erhalten; es muss demnach der Prehnitsäure die benachbarte Constitution zukommen, sie muss also aus dem nach ihr benannten Kohlenwasserstoff, dem Prehnitol durch Oxydation dargestellt werden können.

Zu dem Zwecke behandelte ich das Prehnitol auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln mit einer verdünnten wässerigen Lösung von übermangansaurem Kali. Die Oxydation verläuft sehr langsam. Die zuerst entstehende einbasische Säure ist die von Jacobsen[3]) durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene

Prehnitylsäure

$$C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}OOH.$$

Sie schmilzt bei 167,5° und liefert bei der Destillation mit Kalk Hemellithol.

Die zwei- und dreibasischen Säuren wurden nicht isolirt, sondern die Oxydation fortgesetzt, bis nach etwa 30tägiger Einwirkung Permanganatlösung anscheinend nicht mehr reagirte.

Die abfiltrirte Lösung des Kalisalzes wurde nach starkem Ansäuern mit Essigsäure durch essigsaures Blei gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung schieden sich erst bei

---

[1]) Ann. 166, 325.
[2]) Ber. XVII, 2516.
[3]) Ber. XIX, 1214.

ziemlich starker Concentration grosse, strahlig krystallinische Drusen ab. Dieser Körper war nicht die freie Säure, sondern ein saures Kaliumsalz; er wurde umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Die Resultate stimmten für das

primäre prehnitsaure Kalium

$C_6H_2.(CO_2H)_3.CO_2K + H_2O.$

0,354 gr. lieferten 0,0995 gr. K_2SO_4 oder 0,0537 gr. K_2O

Beim Trocknen bei 110° verloren:

I. 0,9905 gr. = 0,0235 gr. H_2O

II. 0,3945 gr. = 0,0240 gr. H_2O

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
K_2O	15,17	—	15,16%.
H_2O	6,03	6,08	5,8%.

Auch durch Titration mit $^1/_5$ Normalkalilauge wurden mit obiger Formel stimmende Resultate erhalten. Es wurden

	verbraucht:	berechnet:
I. für	0,3905 gr. = 18,7 cc.	18,8 cc.
II. „	0,3945 gr. = 18,8 cc.	19,0 cc.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das neutrale Kalisalz mit essigsaurem Barium gefällt und der gut ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Aus dem Filtrat wurde durch Eindampfen die freie Prehnitsäure erhalten und aus Wasser umkrystallisirt. Die Eigenschaften, das Verhalten beim Erhitzen, sowie die Fällungsreactionen stimmten vollständig mit den Angaben von Baeyer überein.